

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-505329

(P2003-505329A)

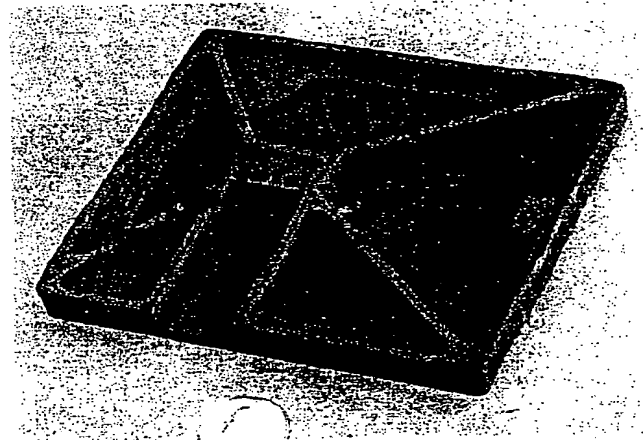
(43) 公表日 平成15年2月12日 (2003.2.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 4 B 35/573		C 0 4 B 35/56	1 0 1 V 4 G 0 0 1
35/565			1 0 1 A
			1 0 1 Y
			1 0 1 C
			1 0 1 N
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-512469 (P2001-512469)	(71) 出願人	エム キューブド テクノロジーズ, インコーポレイテッド
(86) (22) 出願日	平成11年7月23日 (1999.7.23)		アメリカ合衆国, コネチカット州, モンロー, メイン ストリート 921
(85) 翻訳文提出日	平成14年1月23日 (2002.1.23)	(72) 発明者	ワググナー, ダブリュー., マイケル
(86) 国際出願番号	PCT/US 99/16449		アメリカ合衆国, デラウエア州, ニューアーク, ウェスト カボック ドライヴ 38
(87) 国際公開番号	WO 01/007377	(72) 発明者	ロッシング, バリー, アール.
(87) 国際公開日	平成13年2月1日 (2001.2.1)		アメリカ合衆国, デラウエア州, ニューアーク, クリステイーナ ミル ドライヴ 644
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, TR, UA, US, VN	(74) 代理人	弁理士 山田 行一 (外1名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 改善された炭化ケイ素複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

浸透プロセスによって作製される改善された炭化ケイ素複合体は、種々の残余シリコン相に加えて金属相を特徴とする。例えば改善された機械的強靱性だけでなく、浸透材は凝固に際し膨張量が非常に減少するように調整されており、これにより、網状形状を作製する能力を増大する。さらに、複数成分浸透材料は、純粋なシリコンより低い液相線温度を有してもよく、これにより、浸透プロセスにおいて作業者に良好な制御性を提供する。特に、浸透はより低い温度で行われてもよく、この場合、一旦浸透材が塊及び埋設材料の間で境界まで透過性の塊を通して移動すると、低コストであるが効果的な埋設材料またはバリア材が浸透プロセスを終了させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化ケイ素複合材料を製造する方法であって、炭素を含む透過性塊を提供するステップと、シリコン及び少なくとも1つの金属又は半金属を含む浸透材料を提供するステップと、

前記浸透材料をその液相線温度を超える温度に加熱して、熔融浸透材料を形成するステップと、

前記熔融した浸透材料を前記透過性塊に接触させるステップと、

前記熔融した浸透材料を前記透過性塊内に浸透させ、前記シリコンの少なくとも一部と前記炭素の少なくとも一部とを反応させ、炭化ケイ素と、前記シリコン及び前記少なくとも1つの金属を含む合金とを含む複合体を形成するステップと

を含み、前記合金は、凝固の際に約-5%〜約+7%の範囲の体積変化を示す化学組成を有する、方法。

【請求項2】前記透過性塊は、少なくとも1つの充填材を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記透過性塊は、予備成形品を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】前記充填材は、炭化ケイ素を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項5】前記充填材は、粒子、繊維、小板、フレーク及び網状構造体からなる群から選択される少なくとも1つの形態である、請求項2に記載の方法。

【請求項6】前記透過性塊は、約5体積%〜約95体積%の気孔率を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】前記透過性塊は、約1重量%〜約10重量%の前記炭素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項8】前記炭素は、糖を主成分とする樹脂を前記透過性塊に導入し、この樹脂を非酸化性雰囲気下で熱分解することにより形成する、請求項1に記載の方法。

前記熔融浸透材料を前記透過性塊に接触させるステップと、

前記熔融浸透材料を前記透過性塊内に浸透させ、炭化ケイ素を含む複合体を形成するステップと、及び

前記熔融浸透材料が前記埋設材料に接触するまで前記浸透を継続するステップと

を含み、前記埋設材料は、前記埋設材料内への浸透を停止させ、これにより、前記浸透の範囲を画成する、方法。

【請求項20】前記透過性塊は、炭化ケイ素を含む、請求項19に記載の方法。

【請求項21】前記透過性塊は、少なくとも1つの充填材を含む、請求項19に記載の方法。

【請求項22】前記透過性塊の前記炭素の少なくとも一部は、相互に結合している、請求項19に記載の方法。

【請求項23】炭化ケイ素複合材料を製造する方法であって、少なくとも一部の炭素を含む透過性塊を提供するステップと、プロセス条件下で実質的に非浸透性である材料を含む埋設材料で前記透過性塊の少なくとも一方の表面を支持するステップと、シリコンを含む浸透材料を提供するステップと、

前記浸透材料をその液相線温度を超える温度に加熱し、熔融浸透材料を形成するステップと、

前記熔融浸透材料を前記透過性塊に接触させるステップと、

前記熔融浸透材料を前記透過性塊内に浸透させ、炭化ケイ素を含む複合体を形成するステップと、及び

前記熔融浸透材料が前記埋設材料に接触するまで前記浸透を継続するステップと

を含み、前記埋設材料は、前記埋設材料内への浸透を停止させ、これにより、前記浸透の範囲を画成する、方法。

【請求項24】前記埋設材料は、相互に結合した炭素を実質的に含まない、請求項23に記載の方法。

【請求項9】前記炭素は、前記構造体の形態である、請求項1に記載の方法。

【請求項10】前記炭素は、前記充填材の少なくとも一部へのコーティングの形態である、請求項2に記載の方法。

【請求項11】前記充填材は、三次元的に結合した構造体を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項12】前記充填材は、サブミクロンから数ミリメートルまでの範囲の大きさの本体を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項13】前記浸透材料は、シリコン及びアルミニウムを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】前記金属は、Al, Mg, Cu, Ca, Ba, Sr, B, Sn, Ge, Pb, Fe, Ni, Co, Zn, Ag, Au, Ti, Y, Zr, V, Cr, Mn及びMoからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】前記浸透材料は、ほぼ等しい重量割合のシリコン及びアルミニウムを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項16】前記浸透材料は、約800℃〜約1400℃の範囲の温度に加熱される、請求項1に記載の方法。

【請求項17】前記浸透は、非酸化性雰囲気で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項18】前記浸透は、真空中で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項19】炭化ケイ素複合材料を製造する方法であって、少なくとも一部の炭素を含む透過性塊を提供するステップと、炭化ケイ素を含む埋設材料で前記透過性塊の少なくとも一方の表面を支持するステップと、

シリコン及び少なくとも1つの金属又はシリコン以外の半金属を含む浸透材料を提供するステップと、

前記浸透材料をその液相線温度を超える温度に加熱し、熔融浸透材料を形成するステップと、

【請求項25】前記埋設材料は、遊離炭素を実質的に含まない、請求項23に記載の方法。

【請求項26】前記埋設材料は、酸化アルミニウム及び窒化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも1つの材料を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項27】前記浸透は、約800℃〜約1800℃の範囲の温度で行われる、請求項23に記載の方法。

【請求項28】前記浸透材料は、シリコン及びアルミニウムを含む、請求項23に記載の方法。

【請求項29】前記浸透材料は、前記シリコンの約10重量%〜実質的に100重量%を含む、請求項23に記載の方法。

【請求項30】複合体であって、炭化ケイ素を含むマトリックス相と、炭化ケイ素以外の少なくとも1つの充填材と、及びシリコン及び少なくとも1つの他の元素成分を含む合金とを備え、前記各充填材材料及び前記合金は前記マトリックス相全体に分布している、複合体。

【請求項31】複合体であって、相互に結合した形態で少なくとも一部の炭化ケイ素を含む第1の相と、及び前記第1の相の全体に分布する合金を含む第2の相とを備え、前記合金は、シリコン及び少なくとも1つの他の成分を含み、前記合金は、凝固の際に約-5体積%〜約+7体積%の範囲の大きさを変える性質を有する、複合体。

【請求項32】前記合金は、凝固の際に約-1%〜約+3%の範囲の体積変化を受ける、請求項31に記載の複合体。

【請求項33】前記合金の前記少なくとも1つの他の成分は、アルミニウムを含む、請求項30に記載の複合体。

【請求項34】前記合金は、約40重量%〜約60重量%の前記シリコンを含む、請求項31に記載の複合体。

【請求項35】 前記合金は、約40～約60重量%の前記アルミニウムを含む、請求項31に記載の複合体。

【請求項36】 空気軸受支持フレーム、ミラー基板、電子部品パッケージ、電子部品基板、半導体ウェハチャック、工作機械ブリッジ、工作機械ベース及びフラットパネルディスプレイセッターからなる群から選択される製品であって、

炭化ケイ素及びこの炭化ケイ素の全体に分布する合金を含む複合体を含み、前記合金は、シリコン及びアルミニウム、亜鉛及び銅からなる群から選択される少なくとも1つの金属を少なくとも10体積%含む、製品。

【請求項37】 半導体ウェハを取り扱う構成要素を含む製品であって、前記構成要素は炭化ケイ素及びこの炭化ケイ素の全体に分布する合金を含み、前記合金はシリコン及び少なくとも10体積%のアルミニウムを含む、製品。

【請求項38】 伝統的なセラミック製品の代用材料として使用され、前記合金の少なくとも1つの他の元素成分は、前記複合体の強靱性を増大する、請求項30に記載の複合体。

【請求項39】 前記少なくとも1つの金属又は半金属は、アルミニウム、銅、ゲルマニウム及び銀からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項40】 前記合金は、凝固の際に約-2%～約+4%の体積変化を示す、請求項1に記載の方法。

【請求項41】 前記合金は、凝固の際に実質的に体積変化を示さない、請求項1に記載の方法。

イ素体を生成した。Popperとは異なり、Taylorは最初に、本質的に粒状の炭化ケイ素から成る予備成形品を作製し、次いで、制御された量の炭素を成形体に導入した。彼の発明の1つの実施形態において、Taylorは炭化可能な樹脂の形態の炭素を加え、次いで、炭化ケイ素及び浸透された樹脂を含む塊を加熱して、樹脂を分解（炭化）させた。次に成形された塊は、シリコンの存在下少なくとも2000℃の温度で加熱され、シリコンを成形塊の細孔に侵入させ、導入された炭素と反応して炭化ケイ素を形成した。

【0005】

Hillig及び彼の共同研究者は、General Electric社において異なるアプローチを行い、炭素繊維予備成形品を反応性浸透させることにより、繊維状のSi/SiC複合体を生成した。

【0006】

ごく最近、Chiangほか（米国特許第5,509,555号）は、シリコン合金浸透材の使用による炭化ケイ素複合体の製造を開示している。合金によって浸透される予備成形品は、炭素から成ることができ、或いは、金属状Mo、WまたはNb；炭化物状SiC、TiCまたはZrC；窒化物状Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiNまたはAlN；酸化物状ZrO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；金属間化合物状MoSi<sub>2</sub>またはWSi<sub>2</sub>、又はこれらの混合物のような少なくとも1つの他の材料と結合した炭素から本質的に成ることができる。液体浸透材は、シリコン及び金属例えばアルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、チタン、銀、金、白金及びこれらの混合物を含む。

【0007】

Chiangほかの発明における好適な実施形態において、予備成形品は多孔質炭素予備成形品で良く、液体浸透材合金は、約90原子%～約40原子%の範囲のシリコン及び約10原子%～約60原子%の範囲のアルミニウムを含むシリコン-アルミニウム合金で良く、炭素予備成形品はシリコン-アルミニウム合金と約900℃～約1800℃の範囲の温度において十分な時間接触することができ、これにより、多孔質炭素の少なくとも一部が反応して炭化ケイ素を形成する。冷却する際に、形成された高密度複合体は、炭化ケイ素及び少なくとも一つの

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改善された複合体材料及びこの複合体材料を製造する溶融浸透方法に関するものである。さらに詳細には、本発明は、炭化ケイ素の少なくとも一部が好適には反応性浸透によって製造される炭化ケイ素複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

炭化ケイ素複合体は、35年以上に亘り、反応性浸透技術によって製造されていた。一般に、このような反応性浸透プロセスは、真空または不活性雰囲気下で溶融シリコンと炭化ケイ素及び炭素を含む多孔性塊とを接触させることを含む。湿潤状態が生成されると、その結果溶融シリコンが多孔性塊に毛管作用によって引っ張られ、そこで溶融シリコンは炭素と反応して、追加の炭化ケイ素を形成する。この現場での炭化ケイ素は、代表的には相互に結合している。通常、高密度体が望ましいので、プロセスは一般に過剰なシリコンの存在下で行われる。従って、得られる複合体本体は、炭化ケイ素及び未反応のシリコン（このシリコンもまた、相互に結合している）を含んでおり、省略記号でSi/SiCとして参照されてもよい。このような複合体本体を作製するために使用されるプロセスは、「反応形成」、「反応結合」または「反応性浸透」のように置き換えて参照される。

【0003】

この技術の最も早い実施の1つにおいて、Popper（米国特許第3,275,722号）は、炭化ケイ素粒子の多孔性塊内にシリコンを浸透させることによる自己結合炭化ケイ素本体を生成し、真空中1800～2300℃の温度で粉末グラファイトを生成した。

【0004】

Taylor（米国特許第3,205,043号）もまた、炭化ケイ素及び遊離炭素を含む多孔性体にシリコンを反応性浸透させることにより、高密度炭化ケ

相例えば例えばシリコン-アルミニウム合金、シリコン及びアルミニウムの混合物、実質的に純粋なアルミニウムまたはその混合物を含む相集合体によって特徴づけることができる。

【0008】

多量の炭素を含む予備成形品に多数の成分から成る液体を浸透させる際の1つの問題は、予備成形品内のある場所から他の場所へ移動する場合だけでなく浸透の過程に亘り、浸透材の化学的性質が著しく変化することである。Chiangほかの表3は、この点を示している。ここで浸透材は、最初に約54原子%のSi、46原子%のCuとして開始されるが、炭素予備成形品への浸透後には実質的に100%Cuであった。このような著しい組成の変化は、処理を困難とする。この同じ表から、浸透材合金が30原子%のSi、70原子%のCuから開始される場合、浸透を達成するためには圧力が要求されることが明らかにされた。圧力浸透は、加圧しない浸透技術よりも非常に複雑で高価な機器を必要とし、通常、圧力浸透によって製作できる部材の大きさ及び形状はより限定されている。従って、特に明記しない限り、本発明は加圧をしないシステムに限定されないが、本発明の浸透は圧力の適用を必要としないことを意味する。

【0009】

Chiangほかは、彼らの方法が、付加的な機械加工ステップを必要とせず、非常に網形状に近い複合体の製造を可能とすると述べている。彼らは、反応し予備成形品表面上に残っている残余の未反応液体浸透材合金を除去するための多数の非機械的技術を記載している。具体的には、Chiangほかは、浸透に続いて、予備成形品表面上の過剰の液体合金を蒸発又は揮発させるのに十分な温度まで加熱してもよいと述べている。あるいは、反応した予備成形品を過剰な未反応液体浸透材が溶解したエッチング液中に浸漬し、反応した予備成形品をそのままにしておいてもよい。さらに、反応した予備成形品を、未反応の液体浸透材合金と化学的に反応性である例えば炭素又はTi、Zr、MoまたはWのような金属の粉末と接触させてもよい。

【0010】

米国特許第5,205,970号において、Milivoj Brunほかも

、浸透プロセスによる炭化ケイ素体の生成に過剰な浸透材を除去することに關連している。具体的には、Brunほかは、反応生成体を炭素フェルトのような浸透材「吸上げ手段」と接触させている。一般に、吸上げ手段は、浸透材が熔融する温度で固体である浸透材湿润可能な材料の多孔性体を含んでもよい。好適には、吸上げ手段は、反応生成体に残っている毛管より少なくとも大きい又はより大きい毛管を有する。従って、孔に充填される反応生成体中の浸透材は、吸上げ手段に引き寄せられ反応生成体中の孔を離れる代わりに、反応生成体中に残る。

#### 【0011】

過剰に付着したシリコンを除去する問題に対するBrunほかの「吸上げ手段」溶液は、恐らく有効なものであるが、形成した複合体を吸上げ手段と接触させ上述の液相線温度を超える温度に再加熱する付加的なステップを必要とする。形成した炭化ケイ素複合体本体に付着した残余の浸透材を除去し、或いはその割合を少なくとも最小にすることが必要である。

#### 【0012】

本発明の目的は、網形状に近い炭化ケイ素複合体を生成することであり、これにより、最終製品に必要な寸法を達成するのに必要な研磨量及び/又は必要な機械加工を最小にすることである。

#### 【0013】

本発明の目的は、改善された強靱性を有する炭化ケイ素複合体を生成することである。

#### 【0014】

本発明の目的は、増大された熱伝導率を有する炭化ケイ素複合体を生成することである。

#### 【0015】

本発明の目的は、その熱膨張係数が炭化ケイ素の熱膨張係数以上であり、かつ目的に適用できる炭化ケイ素複合体を生成することである。

#### 【0016】

本発明の目的は、シリコンを含んだ浸透材材料の液相線温度を超える、しかし過性塊中の遊離炭素を、信頼できる方法で完全な浸透を達成するために必要な低い量に保つことであり、しかし、予備成形品（例えば自立の透過性塊）が使用される際に、炭素のバインダー品質を過度に妥協することは行わない。このように、大きい塊は浸透材合金の最小の組成変化で浸透することができ、これにより、塊全体に亘り比較的均一な組成物の分散する合金相を有する炭化ケイ素複合体が得られる。

#### 【0022】

多成分浸透材組成物の使用は、凝固の際に体積変化（膨張又は収縮）がゼロ又は殆どゼロである合金組成を有する複合体を生成する能力を超えて、付加的な利点を有する。

#### 【0023】

例えば、本発明の主要な他の態様において、一つ以上の異なる基本的成分と共にシリコン浸透材を合金化することにより、浸透材の融点を実質的に低下させることができる。この点に関して望ましい合金元素は、アルミニウム、ベリリウム、銅、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、スズ、亜鉛、銀及び金を含む。低下した融点又は液相線温度は、浸透がより低い温度で行われるのを可能とする。例えば、浸透材がシリコン-アルミニウム合金を含むとき、約1100℃から約1300℃の温度範囲で一部の元素炭素を含む多孔性塊を浸透させることができる。比較のために、浸透材が本質的にシリコンから成るとき、シリコンの融点である約1412℃以上に少なくとも維持しなければならない。より低い温度で動作することができる最も重要な結果の一つは、低温において浸透が透過性塊の境界でより確実を終了するという発見である。さらに、透過性塊を支持し液体浸透材を閉じ込めるために高価なグラファイト押型を使用しなければならない代わりに、セラミック微粒子のゆるい塊のようなより安価な材料を使用してもよい。したがって、低温で浸透を行うことにより、時間及びエネルギーを節約することは言うまでもなく、プロセスに亘り作業員により多くの制御性を与える。

#### 【0024】

#### 【発明の実施の形態】

僅かにのみ超える温度において炭化ケイ素複合体を生成することである。

#### 【0017】

本発明の目的は、純粋なシリコンの融点より実質的に低い温度において、炭化ケイ素複合体を生成することである。

#### 【0018】

本発明の目的は、ホウ素含有バリア材を必要とせず、或いは浸透の程度を制御する高価な金型を有しない炭化ケイ素複合体を生成することである。

#### 【0019】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明のこれらの目的及び他の望ましい特性は、反応性浸透によって複合体を作製する際に使用される多数の処理状態の慎重な制御を通して達成される。本発明に関して、これらの処理条件で最も重要なものは、浸透化学である。具体的には、本発明によれば、浸透材は少なくとも2成分を含み、かつ、少なくとも1成分はシリコンを含む。

#### 【0020】

シリコンは、凝固の際に体積が正味約9パーセント膨張することが示されている。従って、本発明の一態様によれば、凝固時に正味の体積が収縮する材料とシリコンとの合金を作ることにより、凝固時に正味の体積変化が実質的に起こらない残余の浸透材成分を有する炭化ケイ素複合体を生成することが可能である。従って、固化による孔及び固化による浸透材成分のしみ出しを示さない炭化ケイ素複合体の製造が実現できる。

#### 【0021】

炭素は、浸透を増強するために、しばしば透過性の塊に加えられる。（特に明記しない限り、用語「透過性塊」は、用語「予備成形品」を含むものと理解されたい。）しかし、このような合金化の1つの効果は、浸透材が透過性の塊または予備成形品を浸透させる時に、かつ浸透材合金のシリコン成分が浸透材合金内に含まれる炭素と反応して炭化ケイ素を生成するとき、浸透材の化学組成に変化が生じることである。従って、本発明者らは、浸透される透過性塊の炭素含有量を比較的低いレベルに保つ意義及び重要性を見出したものである。好適には、透

本発明の方法によれば、少なくとも一部の炭素を含む透過性塊は、シリコンを含む熔融した多成分合金に浸透される。浸透の間少なくとも一部の箇所で、浸透材合金のシリコン成分は透過性塊中の少なくとも一部で炭素と化学的に反応して炭化ケイ素を形成する。おそらく幾分組成が修正されるが、一般に一部の合金材料は、浸透体に残り、その全体に分布する。このようにして形成した本体はその場で炭化ケイ素を含み、従って、残余の合金は複合体である。

#### 【0025】

シリコン合金の始めの量が透過性塊の間隔を満たすために不十分な場合、本体内の少なくとも一部の残余の未反応合金は、分離した孤立ポケットとして分布していてもよい。通常、過剰な浸透材材料が透過性塊に供給され、複合体内の残余の合金が相互に結合する。

#### 【0026】

本発明は、透過性被浸透体内或いは浸透材料の本体と本体に隣接する塊との界面において、多成分浸透材の1つ、数個又は全ての成分を置換することを強調する。好適には、浸透材材料の成分は、合金としておそらくインゴット又は他のバルク形態で提供されるが、次にこれらの成分は、浸透される透過性塊に接触される。浸透材材料は浸透される透過性塊に直接接触して配置されてもよく、あるいは、浸透材材料は透過性塊から実質的に隔離されていてよく、吸上げ手段は浸透材材料と透過性塊との間に配置され、熔融した浸透材材料が透過性塊の方へ移動する通路又は導管を生成する。吸上げ手段は、熔融浸透材材料に濡らされ、炭化ケイ素に好適な殆どの材料であってもよい。

#### 【0027】

本発明は、その場で炭化ケイ素を生成することを意図する。従って、多成分浸透材材料の少なくとも1つの成分は、シリコンを含む。他の成分は、処理中又は最終形態又は得られる複合体の性質において望ましい効果を生ずることができる種々の成分であってもよい。例えば、非シリコン成分は、純粋なシリコンの融点より低い液相線温度を有する合金を生じてよい。低下した液相線温度は、浸透がより低い温度で行われるのを許容し、これにより、浸透材が予備成形品または透過性塊の境界を超えて支持材料を浸透する傾向を減少するのみならず、エネル

ギー及び時間を節約する。反応性のシリコンとともに透過性塊に浸透する非シリコン成分は、得られた複合体本体の優れた性質、例えば強度または強靱性の増大を生成してもよい。それほど浸透する非シリコン成分はまた、凝固の際にシリコン相の膨張と釣り合ってもよく、多くの見地からの望ましい結果は、後で更に詳細に議論する。有利な特性の一つ以上を成し遂げる基本的な非シリコン成分は、アルミニウム、ベリリウム、銅、コバルト、鉄、マンガン、ニッケル、スズ、亜鉛、銀、金、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ゲルマニウム、鉛、チタン、バナジウム、モリブデン、クロム、イットリウム及びジルコニウムを含む。好適な成分は、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、コバルト及びチタンを含む。アルミニウム及び銅は、特に好適である。

#### 【0028】

全ての3つの望ましい特性を成し遂げるものとして特定された合金化元素の1つは、アルミニウムである。本発明者らは、一部のアルミニウム相を含む炭化ケイ素複合体本体が、残余の未反応のシリコンを含む炭化ケイ素複合体より実質的に強靱なことに注目した。さらに、本発明者らは、複合体本体の残余の浸透材成分が約40〜60重量パーセントのシリコン及び60〜40パーセントのアルミニウムを含むとき、残余の浸透材相の容積変化が実際にゼロであるということを見出した。特に好適な実施形態において、炭化ケイ素微粒子及び約1〜数重量%の炭素を含む予備成形品は、約1100℃でおよそ真空において容易に浸透され、ほぼ等しい重量割合のシリコン及びアルミニウムを含む浸透材合金は、炭化ケイ素並びに約40〜45重量パーセントのシリコン及び残余のアルミニウムの組成を有する残余の合金を含む複合体本体を生成する。加えて、本発明者らは、約1100℃のより低い浸透温度で、炭化ケイ素微粒子のゆるい塊が、溶融した浸透材によってそれ自身が浸透されることなく、浸透される透過性塊または予備成形品を支持するために使用できるということを見出した。この発見は、加熱操作を非常に単純化し、高価なグラファイト取付具及び設備の必要を取り除く。

#### 【0029】

一般に、浸透が行われる温度は、浸透が速く及び確実に起こる最も低い温度である。一般に、温度が高くなればなるほど、より多くである、浸透はより強く

金組成物は、浸透される透過性塊をもちよ滞らさないかもしないためである。第2に、うまく十分に浸透された透過性塊は、所定時間ある昇温下で維持しなければならず、これにより、浸透材相の成分の分布が均一になるためである。多量成分のために、このような「アニーリング時間」は、非実用的であるほど長い。

#### 【0032】

多量の炭素を含んでいる塊を浸透させることは確かに可能であるが、本発明で好適なのは約25重量%未満、より好適には約10重量%未満の炭素を含む透過性の塊である。一部の実施例で示され、本発明によって意図される代表的に選択された生成物では、特に好適な範囲は約1重量%〜5重量%である。

#### 【0033】

透過性塊の残部は、プロセス条件下で実質的に不活性である一つ以上の材料、例えば「充填剤」を含んでもよい。本発明で使用する充填剤の候補には、SiC、B<sub>4</sub>C、TiC及びWCのような炭化物；Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiN及びAlNのような窒化物；SiB<sub>4</sub>、TiB<sub>2</sub>及びAlB<sub>2</sub>のようなホウ化物；及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMgOのような酸化物が含まれる。充填剤の形態は、生成できる種々のもの、例えば微粒子、細糸、栓球、フレーク、中空の球体、その他何でもあってもよい。充填剤本体は、その大きさがサブミクロン〜数ミメートルまでの範囲でよく、一般には数ミクロン〜数十ミクロンの範囲である。異なる大きさを有する充填剤本体は、例えば粒子パッキングを増大するために混合されてもよい。

#### 【0034】

本発明者らは、上述の材料の多くが合理的な浸透条件の下でシリコン含有溶融物によって本質的には浸透できないと認識している。したがって、これらの材料の一部は、後に詳述するように、埋設材として使用されてもよい。しかし、シリコン含有浸透材材料に対して浸透可能及び/又は反応性であるコーティング材料例えば炭素を適用することにより、少なくともある程度の浸透性は達成できる。

#### 【0035】

一つ以上の充填剤を含む透過性塊は、そのパッキング又は理論的密度に関して、かなり変動してもよい。例えば、フレークまたは網状構造体を含む透過性塊は、わずか5〜10%の密度であってもよい。他の極端な場合は、焼結された予

る。不必要に高い浸透温度は、ギーコスト及び余分な加熱及び冷却時間が必要であるばかりでなく、それどころか望ましくない反応が起こってしまう。中程度の温度で不活性かつ非浸透性であると通常考えられている多くのセラミック材料（例えば酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素）は、特に真空下、高い温度（例えば約1500℃以上）でその不活性な性質を失い、或いはシリコンによって浸透される。したがって、浸透される透過性塊を収容するか又は支持し、支持材料への過浸透の程度あるいは反応を最小にすることは、相当な挑戦となる。このような過浸透は、過浸透された材料が浸透塊に結合し、これにより、その除去のために高価な研磨またはダイヤモンド機械加工を必要とする。不必要に過度な浸透熱に関する他の問題は、非シリコン成分がシリコン成分より高い蒸気圧を有し、このような成分が浸透材合金から容易に蒸発して合金の化学組成を変え加熱炉を汚染するという望ましくない問題を生じることである。

#### 【0030】

シリコン含有合金の浸透が行われる雰囲気は、通常不活性であるか僅かに還元性である。従って、アルゴン、ヘリウム、成形成ガス及び一酸化炭素が使用されてもよい。しかしながら、少なくとも信頼性を促進し或いは浸透の堅牢性の見地から、真空環境が好適である。

#### 【0031】

もちろん、シリコン含有浸透材によって浸透される塊または予備成形品は、その場所の処理条件下で浸透材に透過性であるものでなければならない。例えば約2150℃の十分に高い温度を与えることにより、加圧しない方法（例えばA11iegroほかの米国特許第3,951,587号を参照）において、純粋な炭化ケイ素はシリコンによって浸透することができる。しかし、より一般的には、透過性塊は処理を容易にするために元素状又は遊離の炭素を含む。存在する炭素が増えれば増えるほど、より多くの炭化ケイ素がその場で生成される。多量の炭素を含む透過性塊を化学反応的に浸透させることは可能であるが、これは本発明の状況においては一般に望ましくなく、その理由は、浸透材合金が予備成形品内の1つの区域から次へとあまりに多く変化するためである。大きな組成の変化は、通常少なくとも2つの理由のために望ましくなく：第1に、組成が変化した合

備成形品は、90〜95%の密度であってもよい。予備成形品が浸透材材料によって濡らされることができ、相互に結合した空隙を含む限り、浸透により本発明の複合体を形成することができるものである。

#### 【0036】

一方、通常浸透させるのが難しい充填剤例えば酸化物を浸透させようとするときには特に、炭素成分の形態が重要である。微粒子形態での炭素が炭化ケイ素塊を浸透させることができてもよいが、炭素が網状にされ、ネットワークまたは骨格構造体を形成する他の充填剤が必要とされてもよい。特に好適であるのは、充填剤本体へのコーティングの形態である炭素である。炭素のこのような形態は、例えば樹脂のような液体形態の透過性塊に炭素を導入することによって達成できる。このような炭質樹脂を含む透過性塊は、熱処理されて分解され、又は樹脂を熱分解して固体炭素例えばグラファイト、無定形炭素またはこれらの組合わせとなる。多数の炭質樹脂が入手でき、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びフルフリルアルコールが含まれる。しかし、種ベースの樹脂が好適である。これらの樹脂は、水ベースであり、環境及び人間の健康に関してかなり「扱い易い」ものである。特に好適であるのは、フラクトースから作られる水性樹脂である。

#### 【0037】

浸透プロセスを援助することに加えて、炭質樹脂によって演じられる重要な他の役割は、バインダーの役割である。充填剤のゆるい塊を浸透させることはできるが、より好適な経路は、特に目的が独特な部材で所望の形状を有している場合、自立の予備成形品を使用することである。一般に、充填剤のゆるい塊は、バインダー、好適にはここで炭質バインダーが混合され、次に、当業界で既知の技術を使用して、押圧、成形又はモールドして所望の形状とする。次いで、バインダーを硬化させ、形成された自立本体とする。

#### 【0038】

他の実施形態において、種々の透過性塊の浸透性の相違における慎重な観察により、これらの相違を引き立つように利用されるのが可能となった。具体的には、プロセス条件下で実質的に非浸透性である材料は、浸透される透過性塊を支持する埋設材料として使用することができる。埋設材料が通常グラファイト押型ま

たは「ボート」より非常に安価なので、この構造は重要である。

#### 【0039】

慎重な観察及び実験を通して本発明者らは、浸透が起こる傾向があるか増強されるか、これらの条件下で浸透が起こる傾向にないか抑制されるかの一般的な条件（または条件を変える傾向）を示した。例えば、炭素が他の元素に化学的に結合しているよりはむしろ元素状態で存在しているとき、本発明者らはシリコンを含む浸透材の透過性塊への反応性浸透は、より強く起こることを見出した。さらに、分離した粒子形態に対して、元素炭素が三次元的に相互結合する形態で存在するとき、浸透はより強い。透過性塊が元素炭素以外の成分、例えば窒化アルミニウムを含むとき、三次元的に相互に結合した元素炭素相は、例えば窒化アルミニウム本体の少なくとも一部のコーティングとして存在することができる。さらに、浸透の温度が増大されるとき、対応温度（例えば溶融温度の百分率又は比）のみならず絶対温度に関しても、浸透はより強い。さらに、アルゴンのような希ガス雰囲気に対して真空中で実施されるとき、浸透はより強い。

#### 【0040】

従って、これらのパラメーターで、浸透セットアップを設計することができ、これにより、浸透される第1の透過性塊は少なくともこの透過性塊とは異なる透過性塊により支持され、液体浸透材は、支持透過性塊ではなく第1の透過性塊を浸透することができる。

#### 【0041】

例えば炭化ケイ素を含む透過性塊は、シリコン溶融物によって浸透でき複合体を生成することが周知である。しかし遊離炭素がない場合、炭化ケイ素はシリコンの融点より十分高い温度においてのみシリコンによって確実に浸透される（例えば「シリコナイズング」）。シリコンの融点より僅かに高い温度で、浸透はむしろ困難となる。アルミニウムのような金属がシリコンと合金を作るならば、融点または液相線温度は低下され、処理温度は同様に低下し、さらに浸透の傾向を減少する。これらの条件下で、このような炭化ケイ素材料が埋設材料又はバリア材料として使用することができる。炭化ケイ素を埋設材料として使用する一つの望ましい態様は、不純物または汚染が問題となる状況（例えば半導体への応用）

のを許容する。したがって、本発明はグラファイトトレイまたはボートが埋設材料を支持するために使用されることを許容し、次に埋設材料は浸透される透過性塊および/または浸透材材料を支持する。当業界のこの進歩は、グラファイト構造体がスクラップとして廃棄されるよりむしろ、引き続き浸透作業で再利用されるのを可能とする。

#### 【0044】

シリコンは、凝固時に約9パーセントの正味の体積が膨張することが示されている。したがって、本発明の重要な他の態様に従って、金属のように凝固時に正味の体積が減少する成分とシリコンとの合金を製作することによって、複合体内の残余の浸透材材料が凝固時に実質的に正味の体積変化を起こさない複合体本体を生成することが可能である。したがって、金属相の凝固空隙も凝固し出しも示さない炭化ケイ素複合体本体の製造を実現することができる。

#### 【0045】

アルミニウムの特に好適な合金元素は、単独で6.6体積%の凝固収縮を示す。真空環境の好適な条件下で相互結合した遊離炭素を含む炭化ケイ素透過性の塊の場合、浸透は約10重量%シリコンから実質的に100重量%シリコンまでの範囲の浸透材を使用して、達成することができる。従って、形成された炭化ケイ素本体の残余浸透材成分は、ほぼ100パーセントのアルミニウムから実質的に100パーセントのシリコンまでの範囲であってもよい。したがって、凝固時の残余浸透材材料の体積変化は、マイナス6.6パーセント（純粋なアルミニウムについて）〜プラス9パーセントの間で無限の可変性で作製できる。例えばマイナス2パーセント又はマイナス1パーセントのように凝固時の収縮を減少させることは有利であるが、凝固時の膨張をプラス9パーセントからおそらくプラス7パーセント、プラス5パーセント、プラス3パーセント又はそれ以下に減少することは、非常に望ましくかつ有利である。もちろん、凝固時における浸透材の収縮/膨張の点から、この展望から、変化がゼロであるのが最も望ましい。

#### 【0046】

2つの状況のうち、凝固空隙への関心はより小さくてもよい。周到なレイアウトデザイン及び過剰な浸透材又は浸透される塊を供給する浸透材のリザーブでは

であり、得られる炭化ケイ素は、異質な又は付加的な汚染物に露出することなく浸透される透過性塊として使用されるように、炭化ケイ素の同じソースを埋設材料として使用することができる。

#### 【0042】

逆に、直前で記述されたように、同じ浸透条件下で、シリコン含有合金は、特に元素炭素が網状構造で三次元的に相互結合している場合、比較的低い処理温度で遊離炭素を含む炭化ケイ素塊を浸透してもよい。炭素が透過性塊に樹脂として添加され、この樹脂が焼いて熱分解されるとき、上述のような構造が得られるかもしれない。したがって、このような遊離炭素を含まない炭化ケイ素微粒子の埋設層上に元素炭素を加えて炭化ケイ素を含む透過性塊を支持することは可能であり、シリコン含有浸透材材料で透過性塊だけを浸透させることが可能である。さらに、シリコン-アルミニウム合金は、遊離炭素を分離して含む透過性塊と相互結合形態とを区別できるので、このような合金は、遊離炭素の分離した粒子を含む塊ではなく、網状の炭素を含む塊を浸透させることができる条件が見出されてもよい。

#### 【0043】

この結果は、浸透材材料、予備成形品又は浸透される透過性塊を直接指示する例えば押型又は「ボート」のようなグラファイト構造体を必要としないので、重要である。このような大型のグラファイト構造体は、高価であるばかりでなく、シリコン含有浸透材はグラファイトと反応し結合する傾向があり、これにより、浸透材の分離及び回収が困難となる。特にグラファイトボートは、しばしば損傷を与えられ、あるいは破壊さえされる。さらに、このような分離及び回収は、金属相の硬化効果なしでは比較的脆い複合体に損傷を与える結果となる。結合効果を防止するか最小にするために、例えば窒化ホウ素の保護コーティングをグラファイトボート又は予備成形品表面に接触させて施すことは可能であるが、例えば所定の半導体用途の成形体におけるエンドユーザは、ホウ素の存在の可能性を容認することはできない。さらに、窒化ホウ素コーティングは、特により高い浸透温度では強い浸透材バリアでなく、コーティングでの小さい割れ目は、しばしば浸透材が浸透するのを許容し、下層のグラファイト材料の大きな区域と反応する

、複合体を凍結させる最後の領域が、本体外部から溶融浸透材材料で供給できる場合、凝固空隙は大部分避けることができる。時々、複合体本体の指向性凝固が、この所望の結果を達成するために使用される。

#### 【0047】

シリコン浸透が関係する反対の問題に、実際にしばしば遭遇する：すなわち、この場合、浸透材は凝固時に膨張し、複合体本体は材料の余分な体積を保持することができない。従って、複合体本体は、（直ぐに）過剰な浸透材をしみ出す。しみ出したシリコンは、それ自体の存在を溶滴またはビーズとして複合体本体の表面上に表し、しばしば複合体と強固に結合する。この厄介な材料は、付着した複合体に損傷を与える危険性を伴い、研磨またはグリットブラストによって除去されなければならない。また、この余分な製造ステップを行わないのも望ましいであろう。

#### 【0048】

シリコン成分の凝固膨張の重大な結果は、全複合体構造の可能な膨張であり、これにより、正味形状部分を生成する努力を複雑にしている。さらに悪いことには、このような凝固膨張が複合体本体に亀裂を生じるという危険があり、この危険は複合体本体の大きさが増すにつれて増大する。

#### 【0049】

したがって、凝固時に収縮する材料とシリコンとを合金化することにより浸透材材料のシリコン成分の凝固膨張を減少又は除去しさえする能力は、シリコン含有複合体材料の分野の重要な進歩を表す。このような複合体はしみ出したシリコンを除去する余分なステップを必要とすることなく製造することができるだけでなく、浸透条件においてより大きさが正確な複合体を製造することができる。その上、より大きい複合体は、今やその凝固温度を通して冷却の間、複合体内でシリコン相の膨張のために亀裂が生じる危険がより少なく生成される。

#### 【0050】

本発明は、以下の実施例及び比較例を参照してさらに詳細に記述される。

#### 【0051】

実施例1

この実施例は、反応結合したSi/SiC複合体の生成を示す。より詳細には、この実施例は、樹脂の先駆体から導かれる相互に結合した炭素相を含む炭化ケイ素予備成形品への、実質的に純粋なシリコンの浸透を説明する。

## 【0052】

まず、予備成形品を次のように調製した。CRYSTOLONブロック（レギュラー）状未処理の炭化ケイ素微粒子（St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worcester, MA）10重量部を、カーボンシロップ（CPC International Inc., Englewood Cliffs, NJ）15重量部と混合して結合させた。炭化ケイ素微粒子の内容は、約44ミクロン（グレードF 240）の中央値粒径を有する約70パーセントの部分と、約13ミクロン（グレードF 500）の中央値粒径を有する残部とから成っていた。混合は、Model RV 02 Eirich高剪断ミキサーで次のように行われた：最初に、SiC微粒子は、「低」速度で2分間混合された。次に、カーボンシロップの半量が添加され、「低」速度でさらに1分間混合を継続した。次に、混合ボウルをこすり落すために混合は中断された。次に、カーボンシロップの残りの半量を混合し、「低」速度でさらに1分間混合した。ボウルをこすり落す他の中断の後、「低」速度で2分間さらに混合を再開し、次いで「高」速度で1分間混合して終了した。

## 【0053】

塊をバラバラにするために、混合物を16メッシュスクリーン（約1180ミクロンの平均開口）に通した。

## 【0054】

次に、約51mm平方、厚さ約10mmのクーボン試験片を、約28MPaの圧力でスチールダイ中に一軸圧縮した。

## 【0055】

SiC微粒子及びカーボンシロップを含む予備成形品は、ダイから取り出され、雰囲気制御された炉に置かれた。市販の純粋な窒素が流れる雰囲気下で、予備成形品を毎時約1000℃の割合で約800℃の温度に加熱した。この温度に約2時間維持した後、カーボンシロップはほぼ完全に炭素に熱分解された。炉及びその

## 【0059】

炉内雰囲気は周囲の圧力に戻され、レイアップは炉から取り出された。レイアップの分解により、シリコンは完全に予備成形品に浸透し、炭化ケイ素及びシリコンを含む複合体本体を形成したことが明らかとなった。浸透が始まった表面で残余のシリコンをサンドブラストで除去した後、約2.89g/ccの複合体本体の密度を水浸漬法によって測定した。SiC及びSiの理論的な密度を使用し、本体は約64体積%のSiC及び約36体積%のSiのように計算された。

## 【0060】

## 実施例2

実施例1の方法を繰り返し、主な違いは、浸透材がシリコンの塊の約半分がアルミニウムで置換されたことを特徴とした点である。したがって、不純物を除いて、浸透材は約50重量%のシリコン及び約50重量%のアルミニウムであった。また、この実施例で、浸透は実施例1より低い温度で行われた。

## 【0061】

予備成形品及び浸透材の塊は、わずかに実施例1のそれらと僅かに異なり、それぞれ44.8グラム及び20グラムであった。加熱スケジュールでの相違に関しては、本実施例のレイアップは、毎時約200℃の割合で、ほぼ周囲温度から約1000℃の温度まで、真空中に加熱した。約1000℃の温度で約1時間維持した後、毎時約150℃の割合で、約1150℃に昇温した。約1150℃の温度で約4時間維持した後、レイアップは毎時約200℃の割合で、周囲温度に近い温度に冷却した。

## 【0062】

レイアップの分解により、浸透材は再び完全に予備成形品を浸透し、複合体本体を形成したことが判った。明らかに、形成された本体の表面から過剰な浸透材が滲みでることはなかった。複合体本体の密度も、約2.89g/ccであった。

## 【0063】

## 実施例3

この実施例は、炭化ケイ素複合体本体の選択された一部の物性について、浸透

内容物は、毎時約200℃の割合で、ほぼ周囲温度に冷却した後、予備成形品を炉から回収して計算し（かさ密度に基づいて）、理論値の約61パーセントの容積負荷を有していた。同様なサンプルの酸化を経た炭素分析により、予備成形品に遊離炭素が約2.5重量%存在することが示された。

## 【0056】

次に、浸透プロセスを限定するレイアップを調製した。具体的には、約375mm×約298mm、深さ約51mmのGrade ATJグラファイトポート（Union Carbide Corp., Carbon Products Div., Cleveland, OH）の内表面が、約3.1mg/cm<sup>2</sup>の割合又は厚さで窒化ホウ素スラリーまたは塗料でコーティングされた。窒化ホウ素塗料は、LUBRICOAT窒化ホウ素ペースト（ZYP Coatings, Oak Ridge, TN）の4重量部と、水3重量部とを混合し、Model 95のBinksスプレーガンを使用してスプレーコーティングすることによって調製された。

## 【0057】

予備成形品46グラムがコーティングされたグラファイトポート内に置かれた。0.5重量%（最大）のFe及び残部Siを含み、塊状のシリコン約23グラムを、予備成形品の頂部に置いた。ポートの頂部は、BNでコーティングされた細い（密封されていない）グラファイトの蓋で覆われた。

## 【0058】

次に、完成されたレイアップは、ほぼ周囲温度（例えば約20℃）で真空中に置かれた。機械式の粗引きポンプを使用して空気を吸引し、およそ25ミリの残余圧力をその後維持した。次に、レイアップは、毎時約200℃の割合で、周囲温度から約1350℃の温度まで加熱された。約1350℃の温度を約1時間維持した後、毎時約200℃の割合で約1550℃の温度までさらに昇温させた。約1550℃の温度を約1時間維持した後、毎時約100℃の割合で、約1450℃の温度まで降温させた。この温度を維持することなく、レイアップの温度をさらに毎時約25℃の割合で約1300℃の温度まで降温させ、直ちにおおよそ毎時約200℃の割合でほぼ周囲温度まで冷却した。

材の効果を示す。

## 【0064】

2つの同一な予備成形品は、実施例1で詳述された材料及び手順を使用して作製した。高温分解に続いて、各予備成形品は、約70体積%のSiC及び約3重量%の元素炭素を含んでいた。

## 【0065】

予備成形品の一つであるサンプルAは、実施例1に詳述した浸透材組成物及び熱処理スケジュールにより浸透した。他方の予備成形品であるサンプルBは、実施例2に記述された浸透材組成物及び熱処理スケジュールにより浸透した。したがって、サンプルAは名目上純粋なシリコンで浸透し、サンプルBは名目上Si-50合金で浸透した。浸透に続いて、得られたSiC複合体本体は、その特徴を記述された。選択された性質は、表1に提供される。

## 【0066】

## 【表1】

この実施例は、多成分浸透材を担体とする炭化ケイ素複合体「U-チャネル」の製作を説明する。

## 【0067】

予備成形品は、沈降成形プロセスにより調製した。具体的には、約25部の液体を、100部のCRYSTOLONブロック（レギュラー）状未処理の炭化ケイ素微粒子（St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worcester, MA）と、8~12部のKRYSTAR 3000の結晶フラクツース（A. E. Staley Manufacturing Co., Decatur, IL）とに加え、スラリを形成した。炭化ケイ素微粒子は、約70重量部のグレードF 240（約44ミクロンの中央値粒径）及び残部グレードF 500（約13ミクロンの中央値粒径）から成っていた。固形物及び液体はプラスチック製のジャーに加えられ、約40時間回転混合した。スラリは、約760mmの真空度で約5分間脱気した。スラリを成形する前に、約15分間再び回転混合して、粒子を懸濁及び沈降した。

## 【0068】

グラファイト支持板が、振動テーブル上へ置かれた。成形される所望の形状のキャビティを有するゴム押型は、JOY血洗い用界面活性剤（Proctor and Gamble, Cincinnati, OH）の10重量%水溶液から成る界面活性剤で濡らされた。次に、濡らされたゴム押型は、グラファイト板上へ置かれ乾燥された。スラリは、キャビティへ注がれた。振動が開始された。

## 【0069】

微粒子が十分に沈降した後（約3時間）、振動を停止した。注型上部の残液は、スポンジで吸い取った。ゴム押型内のグラファイト板及び注型は、振動テーブルから約-15℃の温度で維持される冷凍装置に移された。注型は、6時間で完全に凍った。

## 【0070】

冷凍装置から凍った注型は取り出され、乾燥及びビスク焼成のためにグラファイトセッタートレイ上へ置かれた。次に、グラファイトトレイ及び予備成形品は、周囲温度で窒素雰囲気炉に置かれた。炉は、作動及びプログラムされ、約0.

Nレギュラー未焼結炭化ケイ素微粒子（グレードF 500, St. Gobain/Norton Industrial Ceramics）の約67重量%及び残部がほぼ同じ重量割合である水及びKRYSTAR 3000のフラクツース（A. E. Staley Manufacturing Co.）を含むスラリにより、U-チャネル予備成形品はビーム予備成形品の一端に固定された。フラクツースを炭化する熱分解サイクルに続いて、結合した予備成形品は、SiC微粒子埋設材料上へ置かれ、U-チャネル予備成形品12はより高い高さで、ビーム予備成形品15の反対側の端部は低い高さに伸びている。

## 【0075】

約68重量%のシリコン及び残部がほぼ純粋なアルミニウムを含み、約62gの全重量を有する浸透材材料の多数の小片17は、低い高さでビーム予備成形品の下部に配置された。追加のGrade F 90のSiC微粒子は、浸透材材料17の積層の周りにリング19内で配置され、これにより、浸透材材料17が溶融した時に範囲を限定するのを助ける。次に、グラファイトトレイ及びその内容物は、非密閉性のグラファイト蓋を有するより大きなグラファイト容器（例えば「ボート」）内に置かれ、これによりレイアップを完成した。

## 【0076】

レイアップは、真空炉内に置かれた。加熱チャンバは、機械式の粗引きポンプで100ミリトル以下の圧力で排気された。次に、チャンバ及びその内容物は、約5時間に亘り、約40℃から約1100℃に加熱され、約1100℃で約1時間保持され、次に、約1時間で約1270℃に加熱され、約1270℃で約4時間保持され、次いで、約6時間で約40℃に冷却された。

## 【0077】

この加熱スケジュールに続いて、ボート及びその内容物は真空炉から回収された。シリコン-アルミニウム合金は溶融し、ビーム予備成形品を通してU-チャネル予備成形品に浸透し、高密度の炭化ケイ素複合体本体を形成した。ビーム予備成形品はU-チャネル予備成形品に結合しておりダイヤモンドソーで切断して除去しなければならなかったが、予備成形品への合金の浸透は、良好に制御された。具体的には、SiC微粒子埋設材料内に浸透は起こらず、浸透した予備成形

## 実施例4

5時間に亘り約40℃の温度に加熱され、約2時間約40℃に保持され、次に、約5時間に亘り約650℃の温度に加熱され、約2時間約650℃で維持され、次いで、約5時間に亘り周期温度まで冷却される。ビスク焼成された予備成形品は炉から取り出され、浸透ステップまで保存された。この焼成操作は、フラクツースを熱分解し、約2~3重量%の炭素を含む、良好に結合された予備成形品を生成した。

## 【0071】

上述のステップは、「ビーム」予備成形品及び「U-チャネル」予備成形品を生成するために使用された。U-チャネル予備成形品は、約182gの塊を有し、全体の寸法は、長さ約76mm、幅約64mm、高さ約38mmであった。この予備成形品は、平らな底部と、この底部に対して直角で互いに平行で平らな2つの壁部とから成っていた。これらの底部及び壁部は、各々約10mmの厚さであった。ビーム予備成形品は、矩形のプリズムの形状であり、測定により長さ約89mm、幅約11mm、厚さ約3mmであった。このビーム予備成形品は、U-チャネル予備成形品に溶融浸透材が浸透する間、導管としての役割を果たすであろう。

## 【0072】

次に、浸透のためのレイアップが調製された。

## 【0073】

図1A及び1Bを参照すると、約216ミクロン（グレードF 90, St. Gobain/Norton Industrial Ceramics, Worcester, MA）の中央値粒径を有するCRYSTOLONブロック状未処理炭化ケイ素微粒子11は、約400mm平方、高さ約50mmを有するグラファイトトレイ13へ注がれた。この炭化ケイ素微粒子埋設材料は、トレイ中央よりもトレイの壁部に向かって僅かに高くなるように、グラファイトトレイ内に配置された。

## 【0074】

U-チャネル予備成形品（及び特にその底部部分）は、ビームに接触して置かれた。より具体的には、約13ミクロンの中央値粒径を有するCRYSTOLO



品の表面から過剰な合金（溶滴その他）が落ちることなかった。

#### 【0078】

##### 実施例5

この実施例は、多成分浸透材相を特徴とする炭化ケイ素複合体空気含有支持フレームの製作を説明する。この実施例も、比較的大きい複合体本体の製作を説明する。

#### 【0079】

空気含有支持フレーム予備成形品は、実施例4で記述されたように、実質的に同じ堆積物注型スラリーを使用する2つの縦断面で作製された。沈降注型及び凍結に続いて、予備成形品の半分は、過剰な水蒸気生成のために一部に亀裂が入るのを避けるために、注意深く制御して150℃まで加熱し、この温度で乾燥させた。次に、予備成形品の半分は、実質的に実施例4に記述された加熱により、窒素雰囲気中で付加的な熱処理を行い、フラクトースバインダーを炭素に熱分解した。次いで、予備成形品が未焼結機械加工された。

#### 【0080】

未焼結機械加工の後、約13ミクロンの中央値粒径を有するCRYSTOLONレギュラー未焼結炭化ケイ素微粒子（グレードF500、St. Gobain/Norton Industrial Ceramics）の約67重量%及び残部がほぼ同じ重量割合である水及びKRYSTAR 300の結晶フラクトース（A. E. Staley Manufacturing Co.）を含むスラリーにより、断面を互いに接着した。このスラリーは約4時間回転混合された後、脱気された。予備成形品の合わせ面は、接着操作の間、機分吸水を遅らせるためにKRYLONラッカー（Borden, Inc., Columbus, OH）でスプレーコーティングされた。スラリーは合わせ面の一方に施され、予備成形品の半分は光圧下に集められた。次に、結合された予備成形品は、接合領域でフラクトースを硬化させるために、150℃の乾燥器に戻された。結合ラインで少しの付加的な未焼結機械加工に続いて、空気含有予備成形品はおよその寸法で、長さ約511mm、幅約35mm、高さ約70mmであり、質量は約2145gであった。

#### 【0086】

従って、実施例4〜6は、そのうちの1つは複雑な形状を有しているが、本発明による反応性浸透技術によって生成することができ、最終複合体は最初の予備成形品の形状及び表面を正確に置き換えることができる。

#### 【0087】

##### 比較例1

コーンシロップを加え予備成形品を押圧する代わりに、透過性塊は炭化ケイ素微粒子のゆるい塊だけから成る点を除いて、実施例2の材料及び方法を実質的に繰り返した。Si-50A1合金が溶融し炭化ケイ素微粒子の表面を覆ったが、浸透は起こらなかった。

#### 【0088】

##### 比較例2

約15重量%のコーンシロップを炭化ケイ素粒子充填剤材料に加える代わりに、約1重量%のELVACITEアクリル樹脂（The DuPont Co., Wilmington, DE）を添加した点を除き、実施例2を実質的に繰り返した。浸透ステップの前の予備成形品加熱ステップの間に、樹脂の約99.1%を除去した。再び、浸透は起こらなかった。

#### 【0089】

##### 比較例3

15重量%のコーンシロップを炭化ケイ素粒子に加え予備成形品を押圧する代わりに、約3重量%のGrade KS-6グラファイト粉末（Lonza, Inc., Fairlawn, NJ）を前記粒子に混合した点を除いて、実施例2を実質的に繰り返した。浸透がより高温で起こったかもしれないが、この混合物のゆるい塊へのSi-50A1合金の浸透は、約1150℃の本発明による操作温度では起こらなかった。

#### 【0090】

##### 比較例4

真空環境の代わりに、市販の純粋なアルゴンガスが流れる雰囲気を使用した点を除いて、実施例1を実質的に繰り返した。浸透は、起こらなかった。

#### 【0081】

次に、レイアップが調製された。具体的には、約216ミクロンの中央値粒径を有するCRYSTOLONレギュラー未焼結炭化ケイ素微粒子（グレードF90、St. Gobain/Norton Industrial Ceramics）は、長さ約790mm、幅約230mm、深さ約50mmのグラファイトトレイへ注がれ、水平となり埋設材料を形成した。空気含有予備成形品は、埋設材料上に配置された。約68重量%のシリコン及び残部がほぼ純粋なアルミニウムを含む浸透材合金の約836gを、近くに置いた。次に、グラファイトトレイは、レイアップを完了するために、非密閉性のグラファイト蓋を有するより大きなグラファイト容器内に置かれた。

#### 【0082】

このレイアップは、長さ約850mm、幅約290mm、高さ約240mmであり、次に、真空炉に置かれ、約4時間の代わりに約6時間約1270℃に維持した点を除いて実質的に実施例4と同様に熱処理を行った。

#### 【0083】

熱処理に続いて真空炉からレイアップを取り出した後、合金浸透材は溶融し炭化ケイ素粒子埋設材料を横切って流れ（中へではなく）、空気含有予備成形品に接触し、予備成形品を浸透して炭化ケイ素複合体空気含有支持フレームを生成した。空気含有予備成形品に初期接触点で結合した残余の合金材があったが、支持フレームの他方の面は最初の予備成形品表面を正確に反射し、浸透材材料がしみ出したり表面に溜まることはなかった。

#### 【0084】

##### 実施例6

各部材がシリコン-アルミニウム合金で浸透され反応性結合した炭化ケイ素複合体部分が形成するまで2部材の結合を行わない点を除いて、実施例5の記述にほぼ沿って、約120mm平方及び高さ約19mmの空気含有支持フレームを作製した。

#### 【0085】

図2は、浸透された条件で二つのより複雑な形状の断片を示す。

#### 【0091】

##### 比較例5

真空環境の代わりに、市販の純粋なアルゴンガスが流れる雰囲気を使用した点を除いて、実施例2を実質的に繰り返した。予備成形品の一部の領域は、合金材料で浸透しなかった。さらに、浸透した領域は、多孔性で不均一であった。

#### 【0092】

##### 産業の適応性

本発明の方法及び組成物は、所定の剛性、低熱膨張係数、高強度、高熱伝導度および/または高い消耗耐性を必要とする応用例において、有用性を見出される。従って、本発明の炭化ケイ素複合体材料は、精密機器、ロボット工学、機械設備、外装、電子部品パッケージ、熱管理及び半導体製造工業に対して関与する。本発明による炭化ケイ素複合体材料は、摩擦界面成分として有望な材料である。本発明が意図する製品は、半導体ウェハ操作装置、真空チャック、静電チャック、空気軸受ハウジング又は支持フレーム、電子回路パッケージ及び基板、工作機械ブリッジ及びベース、ミラー基板、ミラーステージ及びフラットパネルディスプレイセッターを含む。

#### 【0093】

通常の知識を有する当業者に明らかのように、請求の範囲から逸脱することなく、本発明の種々の変更が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1A】

実施例4による「U-チャネル」炭化ケイ素複合体を生成するのに使用する材料の配置を示す概略側面図である。

##### 【図1B】

実施例4による「U-チャネル」炭化ケイ素複合体を生成するのに使用する材料の配置を示す概略平面図である。

##### 【図2】

実施例6により生成された炭化ケイ素複合体空気支持フレームを示す写真である。

【図 1 A】

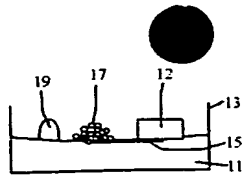


Fig. 1A

【図 1 B】

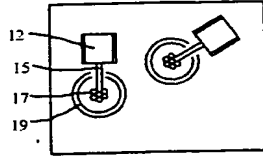


Fig. 1B

【図 2】

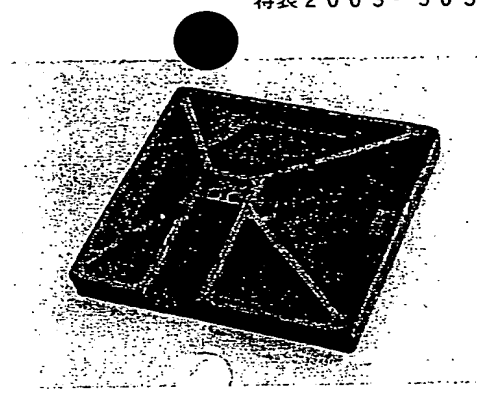


Fig. 2

## フロントページの続き

(72)発明者 リッチモンド、 マイケル、 エー。  
アメリカ合衆国、 デラウェア州、 ニュ  
ーアーク、 ケンマーク ロード 114

(72)発明者 アゲジャニアン、 マイケル、 エー。  
アメリカ合衆国、 デラウェア州、 ニュ  
ーアーク、 フィンデイル ドライヴ 31

(72)発明者 マコーミック、 アリン、 エル。  
アメリカ合衆国、 ペンシルヴェニア州、  
オックスフォード、 ブレックンブリッ  
ジ ドライヴ 3

\* F ターム(参考) 4G001 BA03 BA22 BA36 BA60 BA61  
BA62 BA63 BB03 BB22 BB36  
BB60 BB61 BB62 BB63 BC47  
BC52 BD03 BD05 BD16 BD23  
BD38

## 【國際調查報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 99/16449

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C04B35/573

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 11 831 A (DAIMLER-BENZ AG) 24 September 1998 (1998-09-24) claims 1-37	1-41
X	US 5 079 195 A (Y.-M. CHIANG ET AL.) 7 January 1992 (1992-01-07) claims 1-20	1-41
X	EP 0 798 280 A (K.K. TOSHIBA) 1 October 1997 (1997-10-01) claims 1-24	1-41
X	US 5 509 555 A (Y.-M. CHIANG ET AL.) 23 April 1996 (1996-04-23) cited in the application claims 1-40	1-41

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2000

Date of mailing of the international search report

07/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In .ational Application No

PCT/US 99/16449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19711831 A	24-09-1998	WO 9842634 A EP 0968151 A	01-10-1998 05-01-2000
US 5079195 A	07-01-1992	NONE	
EP 798280 A	01-10-1997	JP 10152378 A US 5990025 A	09-06-1998 23-11-1999
US 5509555 A	23-04-1996	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**